

酸素活性種を含む金属錯体の合成と機能制御

著者	鈴木 正樹
著者別表示	Suzuki Masatatsu
雑誌名	平成15(2003)年度 科学研究費補助金 特定領域研究 研究概要
巻	2003
ページ	1p.
発行年	2018-03-28
URL	http://doi.org/10.24517/00060531

酸素活性種を含む金属錯体の合成と機能制御		Research Project
Project/Area Number	15036224	All▼
Research Category	Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas	
Allocation Type	Single-year Grants	
Review Section	Science and Engineering	
Research Institution	Kanazawa University	
Principal Investigator	鈴木 正樹 金沢大学, 理学部, 教授 (20091390)	
Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)	古舘 英樹 金沢大学, 自然科学研究科, 助手 (40332663)	
Project Period (FY)	2003	
Project Status	Completed (Fiscal Year 2003)	
Budget Amount *help	¥2,000,000 (Direct Cost: ¥2,000,000) Fiscal Year 2003: ¥2,000,000 (Direct Cost: ¥2,000,000)	
Keywords	酸化反応 / 酸素分子の可塑的4電子酸化還元 / 酸素活性種 / 結晶構造 / 銅錯体 / ニッケル錯体 / 高原子価錯体 / 酸素化反応	
Research Abstract	<p>本研究では、金属イオンの基本的性質である酸化還元能を、配位環境の電子的・立体的効果により分子レベルで制御し、生体系で酸化触媒として作用している金属蛋白質や酵素を手本とした酸素活性種を含む金属錯体の創製を目的とし、下記の成果が得られた。</p> <p>(1)銅錯体による酸素分子の可逆的4電子酸化還元と配位子の水酸化反応:一連の立体的にかさ高い三脚型四座配位子を含む銅(Ⅰ)錯体([Cu(L)]⁺)と酸素分子と反応によりbis(μ-oxo)Cu(Ⅲ)₂錯体([Cu₂(O)₂(L)₂]⁴⁺)の合成に成功した。このbis(μ-oxo)Cu(Ⅲ)₂錯体は、窒素ガスを吹き込むことにより酸素-酸素結合を再生して銅(Ⅰ)錯体を生成し、酸素分子の可逆的4電子酸化還元能を持つことを見出した。また,bis(μ-oxo)Cu(Ⅲ)₂錯体は配位子のメチレン基を水酸化する能力をもつことが明らかとなった。</p> <p>(2)(μ-1,1-hydroperoxo)基を含む銅錯体の合成と反応性:立体的にかさ高い三脚型配位子を用いて,(μ-1,1-hydroperoxo)(μ-hydroxo)Cu₂(Ⅱ)錯体の合成,単離および構造解析に成功した。また,この錯体は配位子に組込んだメチレン基を水酸化することを明らかとした。</p> <p>(3)様々な酸素活性種を含むニッケル錯体の創製と反応性:bis(μ-hydroxo)Ni(Ⅱ)₂錯体と過酸化水素との反応による配位子に組込んだメチル基のアルコール及びカルボン酸イオンへの酸化反応で、一連の酸素活性種を含む反応中間体の合成に成功した。即ち,bis(μ-oxo)Ni(Ⅲ)₂,bis(μ-superoxo)Ni(Ⅱ)₂及びbis(μ-alkylperoxo)Ni(Ⅱ)₂錯体の検出及び単離に成功し,メチル基の酸化反応機構を明らかにした。</p>	

Report

(1 results)

2003

Annual Research Report

Research Products

(6 results)

[Publications] Furutachi, H., Suzuki, M.et al.: "Regioselective Hydroxylation of Xylyl Linker in a Diiron(III) Complex having a Carboxylate-Rich Ligand with H ₂ O ₂ "Journal of Chemical Society, Chemical Communication. 1900-1901 (2003)	All	Other
	All	Publications
[Publications] Mizuno, M., Suzuki, M.et al.: "Ligand Effect on Reversible Conversion between Copper(I) and Bis(μ-oxo)Dicopper(III) Complex with a Sterically Hindered Tetradentate Tripodal Ligand and Monooxygenase Activity of Bis(μ-oxo)Dicopper(III) Complex"Inorganic Chemistry. 42. 8534-8544 (2003)	▼	
[Publications] Kodera, M., Suzuki, M.et al.: "Synthesis, Structure, and Greatly Improved Reversible O ₂ Binding in a Structurally Modulated μ-η ² :μ ² -Peroxicopper(II) Complex with Room-Temperature Stability"Angewandte Chemie International Edition. 43. 334-337 (2004)	▼	
[Publications] Komiyama, K., Suzuki, M.et al.: "Dioxygen Reactivity of Copper(I) Complexes with Tetradentate Tripodal Ligands Having Aliphatic Nitrogen Donors : Synthesis, Structures, and Properties of Peroxo and Superoxo Complexes"Bulletin Chemical Society of Japan. 77. 59-72 (2004)	▼	
[Publications] Cho, J., Suzuki, M.et al.: "Formation and Characterization of a Bis(μ-alkylperoxo)dinickel(II) Complex as a Reaction Intermediate for Oxidation of Methyl Group of Me ₂ -tpa Ligand to Carboxylate and Alkoxide Ligands"Angewandte Chemie International Edition. 43(in press). (2004)	▼	
[Publications] Fujinami, H., Suzuki, M.et al.: "trans, trans, trans-Diethanolquinaldinatoiron(II)"Acta Crystallographica. E59. m315-m316 (2003)	▼	